

COMPOSITE METAL COLLOID AND ITS PRODUCTION AS WELL AS CATALYST FOR PURIFICATION OF GAS AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP2000296339 (A)

Publication date: 2000-10-24

Inventor(s): HIRATA HIROTO

Applicant(s): TOYOTA MOTOR CORP

Classification:

- international: **B01D53/94; B01J13/00; B01J23/56; B01J23/63; B01J23/89; B01J35/02; B01J37/00; B01D53/94; B01J13/00; B01J23/54; B01J23/89; B01J35/00; B01J37/00;** (IPC1-7): **B01J35/02; B01D53/94; B01J13/00; B01J23/63; B01J23/89; B01J37/00**

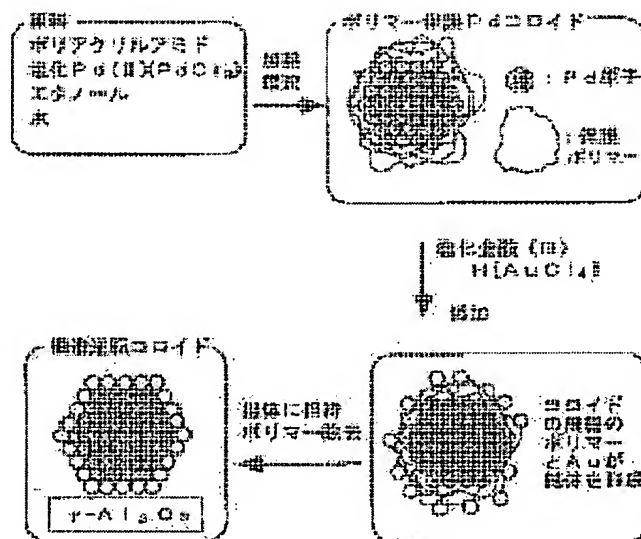
- European:

Application number: JP19990105335 19990413

Priority number(s): JP19990105335 19990413

Abstract of JP 2000296339 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide composite metal colloid which is controllable in metal species constituting core parts and shell parts regardless oxidation reduction potential and has a reverse structure which is heretofore difficult with the conventional process for production. **SOLUTION:** The polymer protective metal colloid consisting of a first metal coated with a protective polymer is prepared and a colloid complex composite obtained by coordinating second metal ions with the protective polymer of the polymer protective metal colloid is formed and thereafter the protective polymer is removed from the colloid complex composite. The core parts may be formed by the first metal and the shell parts by the second metal.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-296339
(P2000-296339A)

(43)公開日 平成12年10月24日(2000.10.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		13/00	Z 4 G 0 6 5
B 0 1 J 13/00		23/89	A 4 G 0 6 9
23/63		37/00	A
23/89		B 0 1 D 53/36	1 0 2 A
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-105335

(22)出願日 平成11年4月13日(1999.4.13)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 平田 裕人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

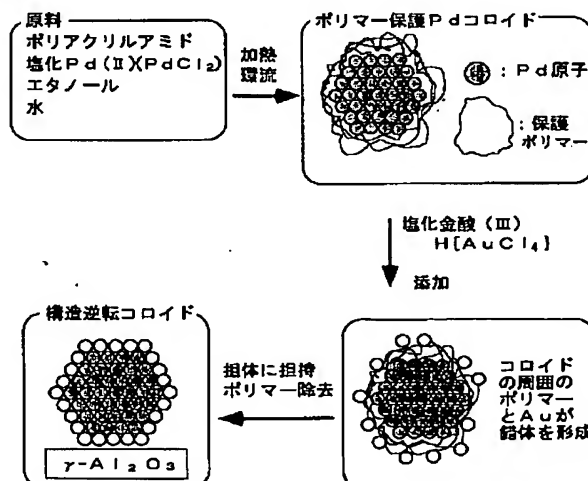
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合金属コロイドとその製造方法及び排ガス浄化用触媒とその製造方法

(57)【要約】

【課題】コア部とシェル部を構成する金属種を酸化還元電位に無関係に制御でき、従来の製造方法では困難であった逆転構造をなす複合金属コロイドを製造する。

【解決手段】第1金属が保護ポリマーで被覆されたポリマー保護金属コロイドを調製し、ポリマー保護金属コロイドの保護ポリマーに第2金属イオンを配位させコロイド-錯体複合体を形成した後、コロイド-錯体複合体から保護ポリマーを除去する。酸化還元電位に無関係に、第1金属によってコア部を、第2金属によってシェル部を形成することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1金属からなるコア部と、該コア部の表面に形成され酸化還元電位が該第1金属より高い第2金属からなるシェル部と、よりなることを特徴とする複合金属コロイド。

【請求項2】 第1金属が保護ポリマーで被覆されたポリマー保護金属コロイドを調製する工程と、該ポリマー保護金属コロイドの該保護ポリマーに第2金属イオンを配位させコロイド-錯体複合体を形成する工程と、該コロイド-錯体複合体から該保護ポリマーを除去する工程と、よりなることを特徴とする複合金属コロイドの製造方法。

【請求項3】 多孔質酸化物よりなる担体と、該担体に担持された第1金属からなるコア部と該コア部の表面に形成され酸化還元電位が該第1金属より高い第2金属からなるシェル部とよりなる複合金属コロイドと、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 第1金属が保護ポリマーで被覆されたポリマー保護金属コロイドを調製する工程と、該ポリマー保護金属コロイドの該保護ポリマーに第2金属イオンを配位させコロイド-錯体複合体を形成する工程と、該コロイド-錯体複合体を多孔質酸化物からなる担体に担持する工程と、該コロイド-錯体複合体から該保護ポリマーを除去する工程と、よりなることを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複合金属コロイドとその製造方法、及びその複合金属コロイドを利用した排ガス浄化用触媒とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車エンジンの排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒として、アルミナ (Al_2O_3) などの多孔質酸化物よりなる担体に白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) などの貴金属を担持した触媒が広く用いられている。例えば三元触媒は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの多孔質酸化物にPtやRhを担持してなり、排ガス中のHC及びCOを酸化して浄化するとともに、排ガス中の NO_x を還元して浄化するものである。貴金属としては、特に活性の高いPtが主に用いられている。

【0003】この三元触媒などの排ガス浄化用触媒を製造するには、貴金属の塩化物、貴金属のニトロ錯体、貴金属のアンモニウム錯体などの水溶液に、粉末状あるいはハニカム基材にコートされた状態の多孔質酸化物担体を接触させ、その後乾燥・焼成することで貴金属を担持している。このような担持方法で担持された貴金属は、原子状にきわめて高分散に担持され、その触媒はきわめ

て高い触媒活性を有している。

【0004】一方、近年、地球環境保護の観点から、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭素 (CO_2) が問題とされ、その解決策として酸素過剰雰囲気において希薄燃焼させるいわゆるリーンバーンが有望視されている。このリーンバーンにおいては、燃費が向上するために燃料の使用が低減され、その燃焼排ガスである CO_2 の発生を抑制することができる。

【0005】これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比 (ストイキ) において排ガス中のCO, HC, NO_x を同時に酸化・還元し浄化するものであって、リーンバーン時の排ガスの酸素過剰雰囲気下においては、 NO_x の還元除去に対して十分な浄化性能を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下においても NO_x を浄化しうる触媒の開発が望まれていた。

【0006】そこで本願出願人は、先にBaなどの NO_x 吸蔵材とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒 (例えば特開平5-317625号公報) を提案している。この排ガス浄化用触媒を用い、空燃比をリーン側からパルス状にストイキ〜リッチ側となるように制御する (リッチスパイク) ことにより、リーン側では NO_x が N_2 、 O_2 吸蔵材に吸蔵され、それがストイキ〜リッチ側で放出されてHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化されるため、リーンバーンにおいても NO_x を効率良く浄化することができる。

【0007】このような NO_x 吸蔵還元型の触媒を製造するには、アルミナなどの多孔質酸化物とバインダーを含むスラリーを調製し、このスラリーをコーゼライトやメタル製のハニカム基材にコートし焼成してコート層を形成する。そしてコート層をもつ基材を貴金属化合物を溶解した溶液に浸漬して貴金属を担持し、次いで NO_x 吸蔵材を溶解した溶液に浸漬することで NO_x 吸蔵材を担持している。また、 NO_x 吸蔵材と貴金属をアルミナなどに担持した担体粉末とバインダーとからスラリーを調製し、それをハニカム基材にコートし焼成する製造方法も知られている。

【0008】ところが従来の三元触媒及び NO_x 吸蔵還元型の触媒においては、使用初期は高い触媒活性を示すものの、経時により徐々に触媒活性が低下するという不具合があった。この不具合は、リーンバーンエンジンからの排ガスを浄化する NO_x 吸蔵還元型の触媒に特に顕著に現れ、これまでの研究から経時による触媒活性低下の原因は、使用中に貴金属、特にPtが酸素過剰の高温のリーン雰囲気中で著しく粒成長し、表面積の低下により触媒活性点が減少することに起因するものであることがわかっている。

【0009】従来の触媒では、Ptが原子状に高分散担持されているため、以下に示す二つの機構により粒成長が生じると考えられている。

(1) 高温で酸素過剰のリーン雰囲気では、Ptは酸化さ

れて揮発性の PtO_2 となり、担持位置から離脱・拡散して他のPt原子又はPt微粒子に捕捉されるために粒成長が生じる。

(2) 例えばPtと Al_2O_3 とは親和力が小さいために、Pt原子又はPt微粒子が Al_2O_3 担体表面を移動し易く、衝突・融合を繰り返して粒成長が生じる。

【0010】上記の機構のうち(1)においては、 PtO_2 の離脱・拡散はその蒸気圧に依存し、蒸気圧の大きな小さい粒子ほど離脱・拡散し易く、それが粒成長して蒸気圧の小さい大きな粒子となることで安定するため粒成長が生じる。したがってPt粒子を予め離脱・拡散しにくい粒径で担持すれば、粒成長を抑制することができる。一方(2)の機構においては、Ptと Al_2O_3 との親和力を高めることで粒成長を抑制することができる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで貴金属コロイドを用いることが想起され、研究が進められている。貴金属を貴金属コロイドの状態で担持した構成、つまり貴金属を10～数1000の原子が集まった貴金属コロイド粒子として担持した構成とすれば、原子状態で担持された従来の排ガス浄化用触媒に比べて高温で酸素過剰のリーン雰囲気における PtO_2 の離脱・拡散が抑制される。これにより上記(1)の機構による粒成長が抑制される。

【0012】また例えばPtとRh、あるいはPtとPdとが複合化された複合貴金属コロイドすることにより、 Al_2O_3 などの担体と親和力の大きな Rh_2O_3 、 RhO 、 PdO などが生成する。また複合貴金属コロイドと Al_2O_3 との親和力も大きい。したがって複合貴金属コロイドが担体上を移動するのが抑制され、(2)の機構による粒成長が抑制される。

【0013】このような貴金属コロイドについては、米沢 徹 「化学と工業」第50巻2号147～150(1997)などに開示がある。また本願発明者らの研究によれば、第1貴金属の水溶性塩と第2金属の水溶性塩との混合水溶液にエタノールを加えて加熱環流することで第1金属と第2金属とが複合化した複合貴金属コロイドを調製することができることも明らかとなっている(特願平9-353890号)。

【0014】しかしながら上記した複合貴金属コロイドの製造方法においては、第1貴金属と第2貴金属の酸化還元電位の関係から、酸化還元電位の高い貴金属のコア部と、酸化還元電位の低い貴金属のシェル部とからなる複合貴金属コロイドしか製造することができなかった。したがって得られる複合貴金属コロイドの金属種の選択の自由度が低く、構造に制限があるために触媒活性にも制限があり、またコスト面からの不具合もあった。

【0015】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、コア部とシェル部を構成する金属種を酸化還元電位に無関係に制御でき、従来の製造方法では困難であった逆転構造をなす複合貴金属コロイドを容易に製造

できるようにすることを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の複合貴金属コロイドの特徴は、第1金属からなるコア部と、コア部の表面に形成され酸化還元電位が第1金属より高い第2金属からなるシェル部と、よりなることにある。そしてこの複合貴金属コロイドを容易に製造できる本発明の複合貴金属コロイドの製造方法の特徴は、第1金属が保護ポリマーで被覆されたポリマー保護金属コロイドを調製する工程と、ポリマー保護金属コロイドの保護ポリマーに第2金属イオンを配位させコロイド-錯体複合体を形成する工程と、コロイド-錯体複合体から保護ポリマーを除去する工程と、よりなることにある。

【0017】また本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、多孔質酸化物よりなる担体と、担体に担持された第1金属からなるコア部とコア部の表面に形成され酸化還元電位が第1金属より高い第2金属からなるシェル部とよりなる複合貴金属コロイドと、からなることにあり、この排ガス浄化用触媒を容易に製造できる本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法の特徴は、第1金属が保護ポリマーで被覆されたポリマー保護金属コロイドを調製する工程と、ポリマー保護金属コロイドの保護ポリマーに第2金属イオンを配位させコロイド-錯体複合体を形成する工程と、コロイド-錯体複合体を多孔質酸化物からなる担体に担持する工程と、コロイド-錯体複合体から該保護ポリマーを除去する工程と、よりなることにある。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の複合貴金属コロイドの製造方法では、第1金属が保護ポリマーで被覆されたポリマー保護金属コロイドを調製し、ポリマー保護金属コロイドに第2金属イオンを配位させコロイド-錯体複合体を形成し、最後にコロイド-錯体複合体から保護ポリマーを除去している。

【0019】例えば金(Au)と銅(Cu)の複合貴金属コロイドは、メタノール改質触媒などとして有用である。Auの酸化還元電位は約-0.5Vであり、Cuの酸化還元電位は約-2Vである。そのため特願平9-353890号に開示された混合水溶液から還元により複合貴金属コロイドとする方法を用いてこの複合貴金属コロイドを製造しようとする、Cuはきわめて酸化還元電位が高いため、還元してコロイド中に取り込むことが困難であり、Auをコア部としCuをシェル部とする複合貴金属コロイドしか製造できなかった。

【0020】なお酸化還元電位の高低とは、酸化還元電位の絶対値の大小の比較をいい、酸化還元電位の絶対値が大きいほど酸化還元電位が高く、酸化還元電位の絶対値が小さいほど、つまり酸化還元電位がゼロに近いほど酸化還元電位が低いことを意味する。またPdとAuの酸化還元電位を比較すると、 $\text{Au} < \text{Pd}$ である。そのため混合水溶液から還元により複合貴金属コロイドを製造すると、

Auをコア部としPdをシェル部とする複合貴金属コロイドしか得られない。

【0021】しかしながら本発明の製造方法を利用することにより、コア部とシェル部の金属種を酸化還元電位に無関係に選択することができる。したがって特願平9-353890号に開示された製造方法で製造できる複合金属コロイドを製造できるばかりか、酸化還元電位の高いCu、Fe、Niなどの遷移金属をコア部としAuをシェル部とする複合金属コロイドも製造することができる。またPdをコア部としAuをシェル部とする複合貴金属コロイドも製造することができる。同様に、PtとPdからは、Ptをコア部としPdをシェル部とする複合貴金属コロイドを製造することができる。

【0022】コア部とシェル部の比率は、目的に応じて種々選択できる。また第1金属と第2金属は、酸化還元電位に無関係に選択することができる。なおコア部を構成する第1金属は、一種類の金属でもよいし、複数種の金属を用いることもできる。複数種の金属を用いる場合は、それぞれの金属塩の混合溶液から液相中で還元することで複合金属コロイドとしたものを用いてポリマー保護金属コロイドとすればよい。またシェル部を構成する第2金属も、一種類でもよいし複数種の金属を用いることもできる。複数種の金属を用いる場合は、ポリマー保護金属コロイドに複数種の第2金属イオンを配位させればよい。

【0023】第1金属が保護ポリマーで被覆された状態のポリマー保護金属コロイドを調製するには、第1金属塩の水溶液と保護ポリマー溶液とを混合して加熱すればよい。この保護ポリマーとしては、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミダゾリン、ポリビニルピロリドンなどが例示されるが、第2金属イオンとの配位結合を作りやすいイミノ基、カルボニル基、メルカプト基などの官能基を側鎖にもつものが特に望ましい。

【0024】ポリマー保護金属コロイドには、保護ポリマーに第2金属イオンが配位され、コロイド-錯体複合体が形成される。このコロイド-錯体複合体では、中心に第1金属が存在し、第1金属の表面を被覆する保護ポリマーに第2金属イオンが配位した状態である。したがって次工程で保護ポリマーを除去することにより、第1金属をコア部とし第2金属をシェル部とする複合金属コロイドが得られる。なお保護ポリマーの除去は、熱分解法、配位子交換法、加水分解などが利用できる。

【0025】そして本発明の製造方法により得られた、第1金属からなるコア部と、コア部の表面に形成され酸化還元電位が第1金属より高い第2金属からなるシェル部とからなる複合金属コロイドは、例えばコア部をCuとしその周囲にAuからなるシェル部をもつCuコア-Auシェルの構造のものである。この組成の複合金属コロイドは、Auコア-Cuシェルの構造複合金属と同様にメタノー

ル改質触媒として有用である。しかしCuコア-Auシェルの構造とすることによりAuの表面積がきわめて高くなるために、Au量を少なくしてAuコア-Cuシェルの複合金属コロイドと同等の触媒活性を確保でき、安価な触媒となる。

【0026】また本発明の製造方法により製造できる例えばPtコア-Pdシェルの構造の複合貴金属コロイドは、Pdコア-Ptシェルの構造の複合貴金属コロイドと同等の触媒活性をもち、かつ少ないPt量で同等の活性が得られるので安価となる。第1金属及び第2金属の種類を適切に選択した本発明の複合金属コロイドは、多孔質酸化物担体に担持することで排ガス浄化用触媒とすることができる。多孔質酸化物担体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、ゼオライト、シリカーアルミナなど公知のものを用いることができる。また複合金属コロイドの担持量も特に制限されず、用途や目的に応じて種々設定することができる。

【0027】この排ガス浄化用触媒では、特願平9-353890号に開示された製造方法で製造されたものと同様に、酸素過剰のリーン雰囲気におけるPtO₂などの離脱・拡散が抑制され、かつ複合金属コロイドが担体上を移動するのにも抑制されるため、触媒貴金属の粒成長が抑制され耐久性に優れている。そして多孔質酸化物担体に複合金属コロイドを担持するには、製造された複合金属コロイドを用いて担持することもできるが、高分散担持が困難となる場合がある。そこで本発明にいうように、ポリマー保護金属コロイドに第2金属イオンが配位されたコロイド-錯体複合体を担体に担持し、その後保護ポリマーを除去することが望ましい。これにより得られる複合金属コロイドは担体に高分散担持され、きわめて高い活性を示す。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1) 図1に本実施例の製造方法の工程説明図を示す。まず、塩化パラジウム(II) (PdCl₂) をPd換算で1.00g (9.34×10^{-3} モル) 秤量し、水を加えて全量を200gとした水溶液を調製する。

【0029】一方、ポリアクリルアミド溶液(モノマーユニット換算で5倍モル (4.70×10^{-2} モル)) に水 200gとエタノール 100gを加えて均一な溶液とする。上記で調製された2種類の溶液を混合し、室温(25℃)で24時間攪拌する。その後、この溶液を95℃で4時間加熱環流し、黒色のコロイド溶液を得る。さらにロータリーエバポレータを用いてエタノールを除去し、ポリマー保護Pdコロイド溶液とした。

【0030】このポリマー保護Pdコロイド溶液に、塩化金酸(III) (HAuCl₄) 溶液をAu換算で0.463g (2.35×10^{-3} モル、Pdの約1/4倍モル) 加え、室温で24時間攪拌して、コロイド-錯体複合体溶液とする。 γ -Al₂

O_3 粉末を水に分散させ、ここに上記コロイド-錯体複合溶液の一部を加えた後、濃縮・乾固し、 N_2 気流中にて $350^\circ C$ で2時間焼成して、 $\gamma-Al_2O_3$ に複合貴金属コロイドを担持してなる触媒を得た。

【0031】得られた触媒上の複合貴金属コロイドの構造は、高分解能透過型電子顕微鏡 (FE-TEM) と、エネルギー分散型X線分析装置 (EDX) を用い、図2及び3に示すように、空間分解能 1 nm にて複合貴金属コロイドの中心領域と周辺領域の微少領域分析を行うことにより確認した。なお分析は複合貴金属コロイド10個についてそれぞれ行った。結果を表1に示す。

【0032】表1より、中心領域はPdを主とするとともに周辺領域はAuを主とし、複合貴金属コロイドはPdをコア部としAuをシェル部としていることが明らかである。

(実施例2) 塩化パラジウム (II) の代わりに、塩化白金 (II) 酸 ($H_2 PtCl_4$) をPt換算で 1.83 g (9.34×10^{-3} モル) 用いたこと以外は実施例1と同様にして、複合貴金属コロイドを製造した。

【0033】得られた複合貴金属コロイドの構造を実施例1と同様にして分析し、結果を表1に示す。表1より、中心領域はPtを主とするとともに周辺領域はAuを主とし、複合貴金属コロイドはPtをコア部としAuをシェル部としていることが明らかである。

(実施例3) 塩化金酸 (III) 溶液の代わりに酢酸銅 (II) 溶液をCu換算で 0.149 g (2.35×10^{-3} モル) 用いたこと以外は実施例1と同様にして、複合貴金属コロイドを製造した。

【0034】得られた複合貴金属コロイドの構造を実施例1と同様にして分析し、結果を表1に示す。表1より、中心領域はPdを主とするとともに周辺領域はCuを主とし、複合貴金属コロイドはPdをコア部としCuをシェル部としていることが明らかである。

(実施例4) 塩化パラジウム (II) の代わりに、塩化白金 (II) 酸 ($H_2 PtCl_4$) をPt換算で 1.83 g (9.34×10^{-3} モル) 用い、塩化金酸 (III) 溶液の代わりに酢酸銅 (II) 溶液をCu換算で 0.149 g (2.35×10^{-3} モル) 用いたこと以外は実施例1と同様にして、複合貴金属コロイドを製造した。

【0035】得られた複合貴金属コロイドの構造を実施例1と同様にして分析し、結果を表1に示す。表1より、中心領域はPtを主とするとともに周辺領域はCuを主とし、複合貴金属コロイドはPtをコア部としCuをシェル部としていることが明らかである。

【0036】

【表1】

		中心領域 (atom%)	周辺領域 (atom%)	構造
実施例1	Pd	88.4~92.7	0 ~ 5.9	Pdコア-Auシェル
	Au	7.3~11.6	94.1~ 100	
実施例2	Pt	86.2~95.1	0 ~ 9.2	Ptコア-Auシェル
	Au	4.9~13.8	90.8~ 100	
実施例3	Pd	88.8~93.4	0 ~ 7.9	Pdコア-Cuシェル
	Cu	6.6~11.1	92.1~ 100	
実施例4	Pt	87.9~96.5	0 ~ 8.7	Ptコア-Cuシェル
	Cu	3.5~12.1	91.3~ 100	

【0037】

【発明の効果】すなわち本発明によれば、コア部とシェル部を構成する金属種を酸化還元電位に無関係に制御でき、従来の製造方法では困難であった逆転構造をなす複合金属コロイドを容易にかつ確実に製造することができる。そして還元電位が非常に高いCu, Fe, Niなどの遷移金属もシェル部とすることができるので、新たな触媒活性の発現等が期待できる。

【0038】また本発明の排ガス浄化用触媒によれば、

Ptなどの粒成長が抑制されるため、経時による触媒活性の低下が抑制され、耐久性にきわめて優れている。

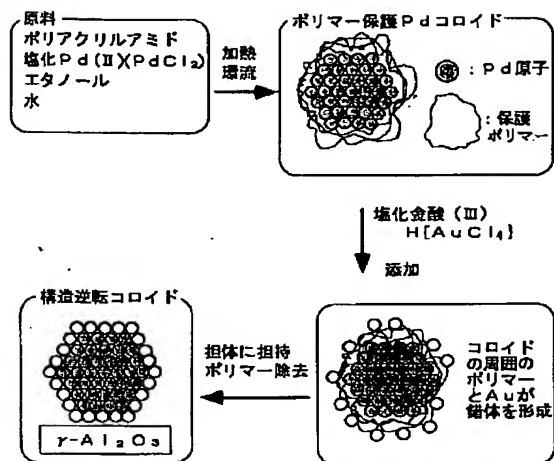
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の製造方法を概念的に示す説明図である。

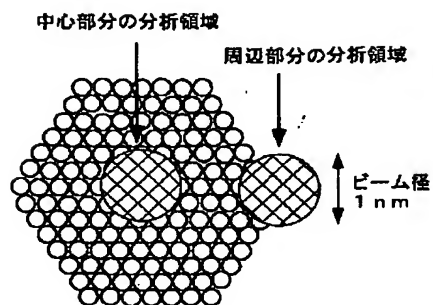
【図2】実施例における複合金属コロイドの分析位置を示す平面図である。

【図3】実施例における複合金属コロイドの分析位置を示す断面図である。

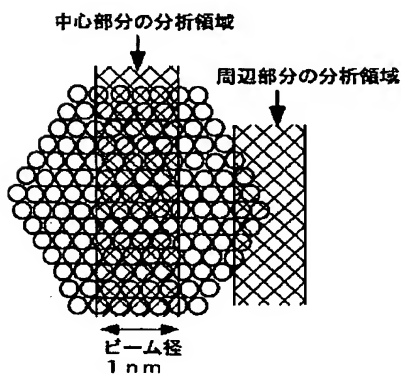
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
B 01 J 37/00

識別記号

F I
B 01 D 53/36
B 01 J 23/56

特許コード (参考)

1 0 2 B
A

Fターム(参考) 4D048 AA06 AB02 AB05 BA03X
BA10X BA30X BA31X BA34X
BA35X BA41X BB20 CC46
4G065 AA01 AA07 AB38X BB02
CA21 DA10 FA01
4G069 AA04 AA08 AA09 AA11 AA12
BA01B BB04B BB08C BC31B
BC72B BC75B CA03 CA08
CA13 DA06 EA01Y EB19
EE09 FA01 FA02